

# 次世代エレクトロニクス材料としての酸化物人口超格子の原子レベル設計と開発

著者	宮本 明
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/41365">http://hdl.handle.net/10097/41365</a>

---

次世代エレクトロニクス材料としての  
酸化物人工超格子の原子レベル設計と開発

---

(研究課題番号09355030)

平成9年度科学研究費補助金（基盤研究(A)-(2)）  
(9~11年度)

研究成果報告書

平成12年3月

研究代表者 宮本 明

(東北大学大学院工学研究科材料化学専攻)

<はしがき>

---

次世代エレクトロニクス材料としての  
酸化物人工超格子の原子レベル設計と開発

---

(研究課題番号09355030)

平成9年度科学研究費補助金(基盤研究(A)-(2))

研究成果報告書

平成12年3月

研究代表者 宮本 明

(東北大学大学院工学研究科材料化学専攻)

東北大学図書



00010133978

附属図書館

## ＜はしがき＞

この報告書は、平成9～11年度文部省科学研究費補助金基盤研究（A）（研究課題番号09355030）により、次世代エレクトロニクス材料としての酸化物人工超格子の原子レベル設計と開発を目的として行われた研究の成果をまとめたものである。

## ＜研究組織＞

研究代表者：宮本 明（東北大学・工学部・教授）  
研究分担者：鯉沼秀臣（東京工業大学・応用セラミックス研究所・教授）  
" : 吉本 護（東京工業大学・応用セラミックス研究所・助教授）  
" : 川崎雅司（東京工業大学・応用セラミックス研究所・助教授）  
" : Fahmi Adil（東北大学・大学院工学研究科・講師・平成9年度）  
" : 寺石和男（東北大学・大学院工学研究科・助手・平成10年度）  
" : 久保百司（東北大学・大学院工学研究科・助手）  
" : 高見誠一（東北大学・大学院工学研究科・助手・平成11年度）

## ＜研究経費＞

平成 9年度 22,000千円

平成10年度 8,300千円

平成11年度 6,600千円

---

計 36,900千円



## <<研究発表>>

### 1. 学会誌等

- 1) M. Kubo, A. Stirling, R. Miura, R. Yamauchi, and A. Miyamoto  
"Molecular Dynamics Simulation for Ultrafine Gold Particles Deposited on Metal Oxides"  
Catal. Today 36 (1997) 143-151.
- 2) M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, A. Stirling, A. Miyamoto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto, and H. Koinuma  
"Layer-by-layer Homoepitaxial Growth Process of MgO(001) as Investigated by Molecular Dynamics, Density Functional Theory, and ComputerGraphics"  
J. Chem. Phys. 107 (1997) 4416-4422.
- 3) M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, A. Stirling, A. Miyamoto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto, and H. Koinuma  
"Atomic Control of Layer-by-Layer Epitaxial Growth on SrTiO<sub>3</sub>(001) : Molecular Dynamics Simulations"  
Phys. Rev. B 56 (1997) 13535-13542.
- 4) G. H. Lee, M. Yoshimoto, T. Ohnishi, K. Sasaki, and H. Koinuma  
"Epitaxial BaTiO<sub>3</sub> thin films grown in unit-cell layer-by-layer mode by laser molecular beam epitaxy"  
Mat. Sci. Eng. B56 (1988) 213-217.
- 5) K. Suzuki, A. Endou, R. Miura, Y. Oumi, H. Takaba, M. Kubo, A. Chatterjee, A. Fahmi, and A. Miyamoto  
"Molecular Dynamics Simulations on Oxygen Ion Diffusion in Strained YSZ/CeO<sub>2</sub> Superlattice"  
Appl. Surf. Sci., 130-132 (1998) 545-548.

- 6) K. Suzuki, M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, H. Takaba, A. Fahmi, A. Chatterjee, K. Teraishi, and A. Miyamoto  
"Molecular Dynamics Simulation of Enhanced Oxygen Ion Diffusion in Strained Yttria-Stabilized Zirconia  
Appl. Phys. Lett., 73 (1998) 1502-1504.
- 7) M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, A. Stirling, A. Miyamoto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto, and H. Koinuma  
"Molecular Dynamics Simulation on a Layer-by-Layer Homoepitaxial Growth Process of  $\text{SrTiO}_3(001)$   
J. Chem. Phys., 109 (1998) 8601-8606.
- 8) M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, A. Stirling, A. Miyamoto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto, and H. Koinuma  
"Layer-by-Layer Heteroepitaxial Growth Process of a BaO Layer on  $\text{SrTiO}_3(001)$  as Investigated by Molecular Dynamics"  
J. Chem. Phys., 109 (1998) 9148-9154.
- 9) A. Ohtomo, M. Kawasaki, Y. Sakurai, I. Oukubo, R. Shiroki, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa, and H. Koinuma  
"Fabrication of alloys and superlattices based on ZnO towards ultraviolet laser"  
Mat. Sci. Eng. B56 (1998) 263-266.
- 10) Y. Oumi, H. Takaba, S. S. C. Ammal, M. Kubo, K. Teraishi, A. Miyamoto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto, and H. Koinuma  
"Periodic Boundary Quantum Chemical Study on ZnO Ultra-Violet Laser Emitting Materials"  
Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) 2603-2605.

- 11) M. Kubo, Y. Oumi, H. Takaba, A. Chatterjee, and A. Miyamoto  
 "Chemical Vapor Deposition Process on the ZSM-5(010) Surface as Investigated by Molecular Dynamics"  
 J. Phys. Chem.B, 103 (1999) 1876-1880.
- 12) A. Ohtomo, K. Tamura, K. Saikusa, K. Takahashi, T. Makino. Y. Segawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki  
 "Single crystalline ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO<sub>4</sub>(0001) substrates"  
 Appl. Phys. Lett., 75 (1999) 2635-2637.
- 13) Yamada, A. Endou, H. Takaba, K. Teraishi, S. S. C. Ammal, M. Kubo, K. G. Nakamura, M. Kitajima, and A. Miyamoto  
 "Tight-binding Molecular Dynamics Simulation of Desorbed SiO Molecule during the Oxidation of Si(111) Surface"  
 Jpn. J. Appl. Phys., 138 (1999) 2434-2437.
- 14) T. Onozu, I. Gunji, R. Miura, S. Salai, S. S. C. Ammal, M. Kubo, K. Teraishi, A. Miyamoto, Y. Iyechika, and T. Maeda  
 "Computational Studies on GaN Surface Polarity and InN/GaN Heterostoructures by Density Functional Theory and Molecular Dynamics"  
 Jpn. J. Appl. Phys., 138 (1999) 2544-2548.

## 2. 口頭発表

### a) 国内発表

- 1) 久保百司・鈴木 研・遠藤 明・三浦隆治・近江靖則・高羽洋充・  
A. Fahmi・宮本 明  
”歪人工超格子による固体電解質中のイオン拡散の高速化”  
1997計算化学・理論化学討論会、2P58、東京 (1997年6月24日)
- 2) 高羽洋充・軍司勲男・広谷彰康・久保百司・A. Fahmi・宮本 明  
”無機材料設計を目的とした量子分子動力学法プログラムの開発と  
応用”  
第10回計算力学講演会、621、東京 (1997年7月18日)
- 3) 久保百司・近江靖則・三浦隆司・高羽洋充・A. Chatterjee・宮本 明  
”新紫外レーザー材料ZnOの結晶成長シミュレーション”  
化学工学会第30回秋期大会、W103、福岡 (1997年9月8日)
- 4) 鈴木 研・遠藤 明・三浦隆治・近江靖則・高羽洋充・久保百司・  
A. Chatterjee・A. Fahmi・宮本 明  
”酸化物イオン伝導体歪人工超格子による酸素イオン拡散挙動”  
化学工学会第30回秋期大会、C313、福岡 (1997年9月10日)
- 5) 久保百司・近江靖則・三浦隆司・高羽洋充・A. Chatterjee・A. Fahmi・  
宮本 明  
”メタノール合成触媒担体ZnO結晶成長シミュレーション”  
第80回触媒討論会（触媒討論会A）、3B15、上田 (1997年9月19日)

- 6) 鈴木 研・遠藤 明・三浦隆治・近江靖則・高羽洋充・久保百司・A.Chatterjee・宮本 明  
 ” 酸化物イオン伝導体歪人工超格子の作成による酸素イオン拡散の高速化”  
 第80回触媒討論会（触媒討論会A）、4F27、上田（1997年9月20日）
- 7) 久保百司・近江靖則・三浦隆司・高羽洋充・寺石和夫・A.Chatterjee・宮本 明・川崎雅司・吉本 護・鯉沼秀臣  
 ” 新紫外レーザー材料ZnOのエピタキシャル成長機構”  
 第58回応用物理学会学術講演会、2p-V-1、秋田（1997年10月2日）
- 8) 高羽洋充・A.Chatterjee・近江靖則・三浦隆司・久保百司・寺石和夫・宮本 明・川崎雅司・吉本 護・鯉沼秀臣  
 ” 新紫外レーザー発光材料ZnOの最表面構造：量子化学計算による検討”  
 第58回応用物理学会学術講演会、2p-V-2、秋田（1997年10月2日）
- 9) 白木利佳・櫻井洋介・大友 明・吉田泰彦・川崎雅司・鯉沼秀臣  
 ” ZnO系ヘテロ界面の熱安定性”  
 第58回応用物理学会学術講演会、2p-V-5、秋田（1997年10月2日）
- 10) 大友 明・大久保勇男・川崎雅司・鯉沼秀臣  
 ” ZnO/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O量子ディスク薄膜の作製とX線解析”  
 第58回応用物理学会学術講演会、2p-V-6、秋田（1997年10月2日）
- 11) 大友 明・川崎雅司・鯉沼秀臣  
 ” ZnO/Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O界面のXPS解析”  
 第58回応用物理学会学術講演会、2p-V-7、秋田（1997年10月2日）

- 12) 鈴木 研・叶木朝則・遠藤 明・三浦隆治・近江靖則・高羽洋充・久保百司・A.Chatterjee・宮本 明・菊池政博・山崎信幸・三田宗雄  
”リチウム二次電池用正極材 ( $\text{LiCoO}_2, \text{LiNiO}_2$ ) におけるリチウムイオン拡散挙動”  
第58回応用物理学会学術講演会、3p-ZR-5、秋田 (1997年10月3日)
- 13) 軍司勲男・尹 喜林・遠藤 明・三浦隆治・山内 亮・久保百司・A.Chatterjee・寺石和夫・宮本 明  
”アルミナ表面の幾何構造、電子状態と担体特性”  
日本表面科学会第17回表面科学講演大会、P12、  
東京 (1997年12月2日)
- 14) 鈴木 研・遠藤 明・三浦隆治・近江靖則・高羽洋充・久保百司・A.Chatterjee・寺石和夫・宮本 明  
”酸化物歪人工超格子による酸素イオン拡散の高速化”  
日本表面科学会第17回表面科学講演大会、P18、  
東京 (1997年12月2日)
- 15) 水上浩一・高羽洋充・山田有場・軍司勲男・久保百司・寺石和夫・A. Chatterjee・宮本 明  
”Tight-binding分子動力学法の開発とシリコンへの応用”  
日本表面科学会第17回表面科学講演大会、3B04、  
東京 (1997年12月4日)
- 16) 高羽洋充・近江靖則・A. Chatterjee・久保百司・寺石和夫・宮本 明・川崎雅司・吉本 護・鯉沼秀臣  
”量子化学計算による新紫外レーザー発光材料ZnOの最表面構造解析”  
応用物理学会東北支部第52回学術講演会、11pB15、  
仙台 (1997年12月11日)

- 17) 水上浩一・高羽洋充・山田有場・軍司勲男・久保百司・寺石和夫・  
A.Chatterjee・宮本 明  
” Tight-binding MDのシリコンへの応用”  
応用物理学会東北支部第52回学術講演会、12aA9、  
仙台（1997年12月12日）
- 18) 久保百司・近江靖則・三浦隆司・高羽洋充・A. Chatterjee・寺石和夫・  
宮本 明・川崎雅司・吉本 護・鯉沼秀臣  
” 新紫外レーザー材料ZnOの結晶成長ダイナミックス”  
応用物理学会東北支部第52回学術講演会、12pA9、  
仙台（1997年12月12日）
- 19) 山田有場・軍司勲男・遠藤 明・高羽洋充・久保百司・寺石和夫・  
宮本 明  
” Tight-binding分子動力学法によるSi表面の酸化過程のダイナミックス”  
化学工学会第63年会、L117、大阪（1998年3月24日）
- 20) 田村宏之・吉田宗生・日下部健一・山田有場・三浦隆治・高羽洋充・  
久保百司・寺石和夫・宮本 明  
” トライボケミストリーのための量子分子動力学法の開発”  
化学工学会第63年会、A304、大阪（1998年3月26日）
- 21) 軍司勲男・遠藤 明・三浦隆治・山内 亮・久保百司・A.Chatterjee・  
寺石和夫・宮本 明・堀内達郎・森 聡明  
” アルミナ表面の幾何構造、電子状態と担体特性”  
日本化学会第74春季年会、2 H1 11、田辺（1998年3月28日）



- 22) 山田有場・軍司勲男・遠藤 明・高羽洋充・久保百司・寺石和夫・  
宮本 明・中村一隆・北島正弘  
” Tight-binding分子動力学法によるSi表面の酸化過程のダイナミクス”  
日本化学会第74春季年会、3 E4 09、田辺（1998年3月29日）
- 23) 久保百司・山田有場・軍司勲男・水上浩一・高羽洋充・寺石和夫・  
A.Chatterjee・宮本 明  
” Hybrid量子分子動力学計算プログラムの開発とその貴金属触媒反応  
系への応用”  
日本化学会第74春季年会、3 H2 13、田辺（1998年3月29日）
- 24) 久保百司・近江靖則・三浦隆司・高羽洋充・寺石和夫・A. Chatterjee・  
宮本 明・川崎雅司・吉本 護・鯉沼秀臣  
” 新紫外レーザー材料ZnOにおける2原子層ステップ構造の発現機構”  
第45回応用物理学関係連合講演会、29a-ZN-7、東京（1998年3月29日）
- 25) 大久保勇男・大友 明・久保百司・近江靖則・高羽洋充・宮本 明・  
川崎雅司・鯉沼秀臣  
” レーザーMBE成長ZnO薄膜のステップ構造”  
第45回応用物理学関係連合講演会、29a-ZN-8、東京（1998年3月29日）
- 26) 大友 明・大久保勇男・川崎雅司・鯉沼秀臣・安田 隆・瀬川勇三朗  
” 二軸性応力歪みによるZnO薄膜の構造と発光特性”  
第45回応用物理学関係連合講演会、29a-ZN-9、東京（1998年3月29日）
- 27) 遠藤 明・鈴木 研・尹 喜林・山内 亮・久保百司・寺石和夫・  
宮本 明  
” 金属-酸化物ヘテロ構造体の表面構造および種々の反応物質との相  
互作用に関する計算化学的検討”  
1998計算化学討論会、1P17、東京（1998年5月14日）



- 28) 山田有場・軍司勲男・遠藤 明・高羽洋充・久保百司・寺石和夫・宮本 明  
” Tight Binding分子動力学法によるSi酸化表面のダイナミクス”  
1998計算化学討論会、2002、東京（1998年5月15日）
- 29) 久保百司・近江靖則・三浦隆司・高羽洋充・寺石和夫・宮本 明・川崎雅司・吉本 護・鯉沼秀臣  
” 酸化物エレクトロニクス材料の結晶成長メカニズム”  
1998計算化学討論会、2004、東京（1998年5月15日）
- 30) A. Miyamoto, K. Teraishi, M. Kubo, S. S. C. Ammal, and A. Endou  
”Integrated Computational Chemistry System for the Crystal Growth and Chemical Reactions on Solid Surfaces”  
第9回CRESTダイヤモンド表面研究会、A-9、つくば（1998年8月5日）
- 31) 山田有場・遠藤 明・高羽洋充・寺石和夫・久保百司・S. S. C. Ammal・宮本 明・北島正弘  
” Tight-binding分子動力学法を用いたSi表面の酸化過程におけるSiOの脱離挙動”  
電子情報通信学会シリコン材料デバイス研究会、SDM98-118、仙台（1998年8月20日）
- 32) 大西 剛・鯉沼秀臣・C. Stauter・小宮山大輔・M. Lippmaa・大橋 智・中川直之・川崎雅司  
” Scanning RHEED およびマスク機構を用いたコンビナトリアル超格子合成”  
第59回応用物理学会学術講演会、15a-G-5、広島（1998年9月15日）

- 33) 中川直之・大橋 智・M. Lippmaa・C. Stauter・川崎雅司・鯉沼秀臣  
” RHEED観察によるSrTiO<sub>3</sub>薄膜の成長様式制御と高品質化”  
第59回応用物理学会学術講演会、15a-G-9、広島（1998年9月15日）
- 34) 小野津崇之・軍司勲男・三浦隆治・S. S. C. Ammal・久保百司・  
寺石和夫・宮本 明・家近 泰・前田尚良  
” 計算化学的手法によるGaN系半導体の表面極性の研究”  
第59回応用物理学会学術講演会、15p-YC-9、広島（1998年9月15日）
- 35) 三浦隆治・小野津崇之・久保百司・寺石和夫・宮本 明・家近 泰・  
前田尚良  
” GaN系半導体の結晶成長過程に関する分子動力的検討”  
第59回応用物理学会学術講演会、15p-YC-10、広島（1998年9月15日）
- 36) 久保百司・近江靖則・三浦隆司・寺石和夫・S. S. C. Ammal・  
宮本 明・川崎雅司・吉本 護・鯉沼秀臣  
” 粗視化結晶成長分子動力学シミュレーションの理論構築とプログラム開発”  
第59回応用物理学会学術講演会、16p-YD-2、広島（1998年9月16日）
- 37) 川崎雅司・大友 明・鯉沼秀臣  
” ZnOナノ結晶薄膜の創製と紫外線レーザー発振”  
第59回応用物理学会学術講演会、16p-E-7、広島（1998年9月16日）
- 38) 大友 明・川崎雅司  
” レーザーアブレーション法によるZnOナノ結晶薄膜の作製”  
第59回応用物理学会学術講演会、17p-YM-2、広島（1998年9月17日）

- 39) 宮本 明・山田有場・植田祐介・久保百司・寺石和夫  
” 固体表面ダイナミックスの計算化学”  
第82回触媒討論会（触媒討論会A）、3D615、松山（1998年9月18日）
- 40) 久保百司・近江靖則・三浦隆司・S. S. C. Ammal・寺石和夫・宮本 明  
” 粗視化分子動力学法のための新アルゴリズムの開発”  
化学工学会第31回秋季大会、P102、米沢（1998年9月29日）
- 41) 山田有場・遠藤 明・久保百司・寺石和夫・S. S. C. Ammal・宮本 明  
” Tight-binding分子動力学法によるシリコン酸化過程のダイナミクス”  
化学工学会第31回秋季大会、C207、米沢（1998年9月30日）
- 42) 小野津崇之・軍司勲男・三浦隆治・S. S. C. Ammal・久保百司・  
寺石和夫・宮本 明・家近 泰・前田尚良  
” GaN系半導体の表面極性に関する計算化学的検討”  
化学工学会第31回秋季大会、C208、米沢（1998年9月30日）
- 43) 久保百司・鈴木 研・遠藤 明・近江靖則・三浦隆治・  
S. S. C. Ammal・宮本 明  
” 歪人工超格子によるYSZの酸素イオンの高速化”  
第39回電池討論会、1B12、仙台（1998年11月25日）
- 44) 鈴木 研・近江靖則・久保百司・寺石和夫・宮本 明・菊池政博・  
山崎信幸・三田宗雄  
” リチウム二次電池用正極材に関する計算化学的検討”  
第39回電池討論会、3C08、仙台（1998年11月27日）

- 45) 山田有場・遠藤 明・久保百司・寺石和夫・S. S. C. Ammal・  
宮本 明・北島正弘  
” Tight-binding分子動力学法によるシリコンプラズマ酸化過程のダイナミクス”  
日本表面科学会第18回表面科学講演大会、1C13、  
東京（1998年12月1日）
- 46) 高見誠一・山田有場・遠藤 明・久保百司・寺石和夫・宮本 明  
” 固体表面反応ダイナミクスの計算化学”  
日本表面科学会第18回表面科学講演大会、3A11、  
東京（1998年12月2日）
- 47) 小野津崇之・軍司勲男・三浦隆治・S. S. C. Ammal・高見誠一・  
久保百司・宮本 明・家近 泰・前田尚良  
” 計算化学的手法によるGaN系半導体の表面極性と成長機構の検討”  
応用物理学会東北支部第53回学術講演会、10pB17、  
仙台（1998年12月10日）
- 48) 山田有場・杉左近潔・遠藤 明・S. S. C. Ammal・高見誠一・  
久保百司・宮本 明  
” シリコンプラズマ酸化過程のTight-binding分子動力学  
シミュレーション”  
応用物理学会東北支部第53回学術講演会、11aA6、  
仙台（1998年12月11日）
- 49) 鈴木 研・小野津崇之・近江靖則・久保百司・寺石和夫・宮本 明・  
菊池政博・山崎信幸・三田宗雄  
” リチウム二次電池用正極材の電子状態とリチウムイオン拡散挙動”  
分子シミュレーション討論会、S311、つくば（1998年12月11日）

- 50) 山田有場・杉左近潔・遠藤 明・S. S. C. Ammal・高見誠一・  
久保百司・宮本 明・北島正弘  
”Tight-binding分子動力学法を用いたシリコンプラズマ酸化過程の検討”  
極薄シリコン酸化膜の形成・評価・信頼性（第4回研究会）、39、  
御殿場（1999年1月23日）
- 51) 宮本 明・杉左近潔・山田有場・遠藤 明・高見誠一・久保百司  
” 固体表面の微細構造と化学反応ダイナミクス -計算化学からの  
アプローチ-”  
第22回表面科学研究会、つくば（1999年2月4日）
- 52) 久保百司・山田有場・田村宏之・水上浩一・高見誠一・宮本 明  
” 新規分子動力学プログラムの開発と材料設計”  
高分子基礎講座、（1999年2月9日）
- 53) 久保百司・近江靖則・三浦隆司・S. S. C. Ammal・高見誠一・  
宮本 明・川崎雅司・吉本 護・鯉沼秀臣  
” 粗視化分子動力学法によるナノ構造の形成過程シミュレーション”  
第46回応用物理学関係連合講演会、28a-ZL-1、野田（1999年3月28日）
- 54) 田村謙太郎・大友 明・七種耕治・磯谷 玄・安田 隆・牧野哲征・  
瀬川勇三朗・鯉沼秀臣・川崎雅司  
” レーザーMBE法による格子不整合基板上へのZnO薄膜の成長”  
第46回応用物理学関係連合講演会、29a-Q-1、野田（1999年3月29日）
- 55) 大友 明・田村謙太郎・斎藤啓介・鯉沼秀臣  
” ZnO単結晶薄膜の高分解能XRD解析”  
第46回応用物理学関係連合講演会、29a-Q-3、野田（1999年3月29日）

- 56) 福村知明・大友 明・金 政武・鯉沼秀臣・川崎雅司  
” MnドーピングZnOエピタキシャル薄膜の磁気輸送特性”  
第46回応用物理学関係連合講演会、29p-Q-14、野田 (1999年3月29日)
- 57) 小野津崇之・稲葉祐策・三浦隆治・近江靖則・高見誠一・久保百司・  
宮本 明・家近 泰・前田尚良  
” 計算化学的手法によるサファイア基板上GaN薄膜の成長過程の検討”  
第46回応用物理学関係連合講演会、30a-N-1、野田 (1999年3月30日)
- 58) 稲葉祐策・小野津崇之・三浦隆治・S. S. C. Ammal・高見誠一・  
久保百司・宮本 明  
” 窒化物半導体の結晶成長過程に関する計算化学的検討”  
第46回応用物理学関係連合講演会、30a-N-2、野田 (1999年3月30日)
- 59) 鈴木 研・小野津崇之・近江靖則・高見誠一・久保百司・宮本 明・  
菊池政博・山崎信幸・三田宗雄  
” 計算化学によるリチウム二次電池用正極材に関する検討”  
電気化学会第66回大会、1K34、横浜 (1999年3月31日)
- 60) 山田有場・杉左近潔・遠藤 明・S. S. C. Ammal・高見誠一・  
久保百司・宮本 明・北島正弘  
” Tight-Binding分子動力学法によるシリコンプラズマ酸化反応ダイナミックス”  
1999計算化学討論会、1O15、東京 (1999年5月19日)
- 61) 久保百司・杉左近潔・周 慧・山田有場・田村宏之・S. S. C. Ammal・  
高見誠一・宮本 明・北島正弘・今村詮  
” 周期境界条件Tight-Binding分子動力学プログラムの開発とその応用”  
1999計算化学討論会、1O16、東京 (1999年5月19日)



- 62) 高見誠一・杉左近潔・山田有場・田村宏之・S. S. C. Ammal・久保百司・宮本 明・北島正弘・今村詮  
” Tight-Binding分子動力学プログラムの開殻系への拡張”  
1999計算化学討論会、1017、東京 (1999年5月19日)
- 63) 久保百司・三浦隆治・近江靖則・高見誠一・宮本 明  
” 粗視化分子動力学法によるナノ構造の結晶成長シミュレーション”  
1999計算化学討論会、1018、東京 (1999年5月19日)
- 64) 鈴木 研・高見誠一・久保百司・宮本 明・菊池政博・山崎信幸・三田宗雄  
” リチウム二次電池用正極材に関する量子化学的検討”  
1999計算化学討論会、2008、東京 (1999年5月20日)
- 65) 久保百司・稲葉祐策・小野津崇之・高見誠一・宮本 明  
” 計算化学による表面・界面現象へのアプローチ”  
第25回表面科学研究会、(1999年5月25日)
- 66) 宮本 明  
” 触媒・無機機能材料分野での計算化学活用法：成功のためのノウハウ”  
第14回高分子計算機科学研究会、(1999年7月8日)
- 67) 宮本 明・高見誠一・久保百司  
” コンビナトリアル計算科学による材料開発”  
第60回応用物理学会学術講演会、2p-ZX-7、神戸 (1999年9月2日)

- 68) 田村謙太郎・大友 明・長谷川邦明・牧野哲征・瀬川勇三朗・  
角谷正友・福家俊郎・鯉沼秀臣・川崎雅司  
” 格子整合基板上への窒素ドーピングZnO薄膜のレーザーMBE成長”  
第60回応用物理学会学術講演会、2a-ZY-10、神戸 (1999年9月2日)
- 69) 大友 明・田村謙太郎・高橋和浩・牧野哲征・瀬川勇三朗・  
知京豊裕・鯉沼秀臣・川崎雅司  
” ZnO/ScAlMgO<sub>4</sub>(0001)のヘテロ界面と表面モフォロジ”  
第60回応用物理学会学術講演会、2a-ZY-15、神戸 (1999年9月2日)
- 70) 久保百司・稲葉祐策・小野津崇之・高見誠一・宮本 明・川崎雅司・  
吉本 護・鯉沼秀臣  
” ハイヤーオーダーエピタキシー機構の理論化学的解明”  
第60回応用物理学会学術講演会、2a-ZY-16、神戸 (1999年9月2日)
- 71) 金 政武・村上 真・松本裕司・ユ ヨンジョ・大友 明・  
川崎雅司・鯉沼秀臣  
” コンビナトリアル方法で合成した3dイオンドープ酸化亜鉛薄膜の透過スペクトル”  
第60回応用物理学会学術講演会、2a-ZY-20、神戸 (1999年9月2日)
- 72) 鈴木 研・高見誠一・久保百司・宮本 明・菊池政博・山崎信幸・  
三田宗雄  
” リチウム含有遷移金属酸化物の構造特性に関する計算化学的検討”  
第60回応用物理学会学術講演会、2a-ZX-2、神戸 (1999年9月2日)
- 73) 小野津崇之・稲葉祐策・高見誠一・久保百司・宮本 明・家近 泰・  
前田尚良  
” 計算化学的手法によるサファイア基板上GaN薄膜の成長過程の検討”  
第60回応用物理学会学術講演会、3a-V-6、神戸 (1999年9月3日)



- 74) 稲葉祐策・小野津崇之・高見誠一・久保百司・宮本 明  
” III-IV族窒化物系半導体の結晶成長過程に関する計算化学的検討”  
第60回応用物理学会学術講演会、3a-V-7、神戸 (1999年9月3日)
- 75) 久保百司・稲葉祐策・小野津崇之・高見誠一・宮本 明・川崎雅司・  
吉本 護・鯉沼秀臣  
” ナノ構造形成過程の結晶成長シミュレーション”  
日本化学会第77秋期年会、3A504、札幌 (1999年9月25日)
- 76) 久保百司・稲葉祐策・小野津崇之・高見誠一・宮本 明  
” 複合酸化物の結晶成長ダイナミックス”  
第84回触媒討論会 (触媒討論会A)、4E01、秋田 (1999年10月2日)
- 77) 小野津崇之・三浦隆司・高見誠一・久保百司・宮本 明  
” 固体表面の微細構造と担体特性に関する計算化学的検討”  
第84回触媒討論会 (触媒討論会A)、4E03、秋田 (1999年10月2日)
- 78) 山田有場・黒川 仁・周 慧・田村宏之・高見誠一・久保百司・  
今村 詮・宮本 明  
” 高速化量子分子動力学プログラムの開発”  
第84回触媒討論会 (触媒討論会A)、4E19、秋田 (1999年10月2日)
- 79) 黒川 仁・山田有場・周 慧・田村宏之・高見誠一・久保百司・  
今村 詮・宮本 明  
” 高速化量子分子動力学プログラムの触媒・表面研究への応用”  
第84回触媒討論会 (触媒討論会A)、4E20、秋田 (1999年10月2日)

- 80) 鈴木 研・小野津崇之・近江靖則・高見誠一・久保百司・宮本 明・  
菊池政博・山崎信幸・三田宗雄  
”リチウム含有遷移金属酸化物の構造特性と電子状態に関する計算化学的検討”  
第22回情報化学討論会、J17、米沢 (1999年11月10日)
- 81) 高見誠一・山田有場・田村宏之・久保百司・宮本 明・今村 詮  
”量子分子動力学プログラム'colors'の開殻系への拡張”  
第22回情報化学討論会、J19、米沢 (1999年11月10日)
- 82) 久保百司・稲葉祐策・小野津崇之・高見誠一・宮本 明・川崎雅司・  
吉本 護・鯉沼秀臣  
”酸化物エレクトロニクス材料のハイオーダーエピタキシー機構の  
解明”  
第22回情報化学討論会、J28、米沢 (1999年11月10日)
- 83) 鈴木 研・小野津崇之・高見誠一・久保百司・宮本 明・菊池政博・  
山崎信幸・三田宗雄  
”リチウム二次電池正極材の結晶構造と電子状態に関する量子化学的  
検討”  
第40回電池討論会、3C02、京都 (1999年11月16日)
- 84) 鈴木 研・小野津崇之・高見誠一・久保百司・宮本 明・菊池政博・  
山崎信幸・三田宗雄  
”リチウム二次電池正極材 表面に関する計算化学的検討”  
第40回電池討論会、3C03、京都 (1999年11月16日)

- 85) 鈴木 研・小野津崇之・高見誠一・久保百司・宮本 明・菊池政博・山崎信幸・三田宗雄  
”分子動力学法によるリチウム二次電池正極材の構造特性に関する検討  
第40回電池討論会、3C04、京都 (1999年11月16日)
- 86) 小野津崇之・稲葉祐策・高見誠一・久保百司・宮本 明・家近 泰・前田尚良  
”計算化学的手法によるサファイア基板上でのGaN薄膜初期成長過程の検討”  
第19回表面科学公演大会、1A05、東京 (1999年12月2日)

## b) 国際会議

- 1) H. Takaba, I. Gunji, A. Hirotsu, M. Kubo, A. Fahmi, and A. Miyamoto  
"DEVELOPMENT AND APPLICATION OF TIGHT-BINDING MOLECULAR SIMULATION"  
The 4th IUMRS International Conference in Asia, N3.6, Makuhari  
(1997年9月16日)
- 2) H. Takaba, I. Gunji, A. Yamada, M. Kubo, A. Chatterjee, and A. Miyamoto  
"DEVELOPMENT AND APPLICATION OF TIGHT-BINDING MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION"  
MRS 1997 Fall Meeting, R5.30, Boston (1997年12月2日)
- 3) M. Kubo, Y. Ouomi, R. Miura, H. Takaba, A. Chatterjee, and A. Miyamoto  
"EPITAXIAL GROWTH MECHANISM OF ZnO ULTRAVIOLET-LASER-EMITTING MATERIAL AS INVESTIGATED BY MOLECULAR DYNAMICS"  
MRS 1997 Fall Meeting, S5.18, Boston (1997年12月2日)

- 4) A. Yamada, A. Endou, H. Takaba, K. Teraishi, S. S. C. Ammal, M. Kubo, A. Miyamoto, K. G. Nakamura, and M. Kitajima  
"Tight-Binding Molecular Dynamics Simulation of Desorbed SiO Molecule during the Oxidation of Si(111) Surface"  
1998 International Conference of SOLID STATE DEVICES AND MATERIALS, D-10-1, Hiroshima (1998年9月10日)
- 5) M. Kubo, Y. Ouomi, R. Miura, S. S. C. Ammal, K. Teraishi, A. Miyamoto  
"DEVELOPMENT OF DUAL UNIT-CELL MOLECULAR DYNAMICS METHOD AND ITS APPLICATION"  
MRS 1998 Fall Meeting, J6.18, Boston (1998年12月1日)
- 6) Y. Oumi, H. Takaba, S. S. C. Ammal, M. Kubo, K. Teraishi, A. Miyamoto  
"PERIODIC BOUNDARY QUANTUM CHEMICAL STUDY ON ZnO ULTRA-VIOLET LASER EMITTING MATERIALS"  
MRS 1998 Fall Meeting, P7.8, Boston (1998年12月2日)
- 7) Y. Oumi, H. Takaba, S. S. C. Ammal, M. Kubo, K. Teraishi, A. Miyamoto  
"THE NATURE OF ZnO QUANTUM DOTS ON  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) AS INVESTIGATED BY MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION"  
MRS 1998 Fall Meeting, P9.1, Boston (1998年12月2日)
- 8) M. Kubo, Y. Oumi, S. S. C. Ammal, K. Teraishi, and A. Miyamoto  
"MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION ON THE SURFACE DIFFUSION DURING THE EPITAXIAL GROWTH PROCESS OF METAL OXIDES"  
MRS 1998 Fall Meeting, C10.10, Boston (1998年12月3日)

- 9) K. Suzuki, M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, S. S. C. Ammal, K. Teraishi, and A. Miyamoto  
 "ATOMIC DESIGN OF THE NOVEL ION CONDUCTORS WITH HIGHER ION DIFFUSION"  
 MRS 1998 Fall Meeting, EE8.6, Boston (1998年12月3日)
  
- 10) K. Suzuki, Y. Yokoi, T. Onozu, Y. Oumi, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, M. Kikuchi, N. Yamazaki, and M. Mta  
 "STRUCTURE AND LITHIUM ION DIFFUSION PROPERTIES IN  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  AND  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  AS INVESTIGATED BY MOLECULAR DYNAMICS"  
 12th International Conference on Solid State Ionics, A-09, (1999年6月7日)
  
- 11) K. Suzuki, Y. Yokoi, T. Onozu, Y. Oumi, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, M. Kikuchi, N. Yamazaki, and M. Mta  
 "PERIODIC DENSITY FUNCTIONAL STUDY ON  $\text{LiCoO}_2$  AND  $\text{LiNiO}_2$  "  
 12th International Conference on Solid State Ionics, A-011, (1999年6月7日)
  
- 12) T. Onozu, R. Miura, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, Y. Iyechika, and T. Maeda  
 "Investigation of Growth Process of GaN Film on Sapphire by Molecular Dynamics Method"  
 International Symposium on Surface Science for Micro- and Nano- Device Fabrication, PS-1-18, Tokyo (1999年11月29日)
  
- 13) M. Kubo, Y. Inaba, T. Onozu, S. Takami, and A. Miyamoto  
 "Development of Coarse-Grained MOlecular Dynamics Method and Its Application to the Crystal Growth Simulation "  
 International Symposium on Surface Science for Micro- and Nano- Device Fabrication, Tu-1-C-3, Tokyo (1999年11月30日)

- 14) A. Yamada, A. Endou, S. Takami, M. Kubo, and A. Miyamoto  
"Tight-binding Molecular Dynamics Simulation of Silicon Plasma Oxidation"  
International Symposium on Surface Science for Micro- and Nano- Device  
Fabrication, We-2-C-4, Tokyo (1999年12月1日)
- 15) K. Suzuki, Y. Oumi, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, M. Kikuchi, N.  
Yamazaki, and M. Mita  
"Structure Properties in  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  as Investigated by Molecular Dynamics  
and Density Functional Study"  
International Symposium on Surface Science for Micro- and Nano- Device  
Fabrication, We-4-C-4, Tokyo (1999年12月1日)
- 16) A. Yamada, S. Takami, A. Endou, M. Kubo, and A. Miyamoto  
"TIGHT-BINDING MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF  
SILICON  
PLASMA OXIDATION"  
MRS 1999 Fall Meeting, T1.2, Boston (1999年11月29日)
- 17) M. Kubo, Y. Inaba, T. Onozu, S. Takami, and A. Miyamoto  
"CRYSTAL GROWTH MECHANISM OF METAL OXIDE ELECTRONICS  
MATERIALS: THEORETICAL SIMULATION STUDY "  
MRS 1999 Fall Meeting, O3.2, Boston (1999年11月30日)
- 18) M. Kubo, Y. Inaba, T. Onozu, S. Takami, and A. Miyamoto  
"FORMATION MECHANISM OF METAL OXIDE QUANTUM DOTS:  
THEORETICAL SIMULATION STUDY"  
MRS 1999 Fall Meeting, I6.3/N7.3, Boston (1999年12月1日)



### 3. 出版物・総説など

- 1) 久保百司・寺石和夫・宮本 明  
” 計算科学によるコンビナトリアル薄膜成長の設計”  
現代科学、11月号 (1988) pp/51-55.
- 2) 黒川 仁・山田有場・遠藤 明・高見誠一・久保百司・宮本 明  
” Tight-binding分子動力学法を用いたシリコンプラズマ酸化過程”  
信学技報 TECHNICAL REPORT OF IEICE、  
SDM99-150 (1999-09) pp.19-24.
- 3) 高見誠一・久保百司・宮本 明  
” 計算化学によるデバイスの材料設計・製作支援”  
応用物理、第68巻、第4号 (1999) pp.411-414.
- 4) 小野津崇之・山田有場・高見誠一・久保百司・宮本 明  
” 材料開発と計算化学”  
表面、Vol38, No. 1, (2000) pp. 20-29.
- 5) 久保百司・高見誠一・宮本 明  
” 分子シミュレーションによる複酸化物の表面・界面”  
表面科学、Vol. 21, No. 2 (2000) pp. 81-88.1)

## <<研究成果概要>>

### 1) 緒言

シリコンを基礎にしたエレクトロニクス技術は、集積度の向上により限界に近いところまでの開発が進んでいる。特に、メモリー素子を構築するキャパシターの微小化、微小領域で発生する熱の問題など現在のエレクトロニクス技術を根本から見直すことが早急の課題となっている。一方、1986年の酸化物高温超伝導体の発見以後、ペロブスカイト型酸化物の研究が急成長をとげ、銅酸化物の高温超伝導性に加え、チタン酸化物の高・強誘電性、マンガン酸化物の巨大磁気抵抗など、遷移金属を含む酸化物において、新規な物性を示す物質が相次いで発見されている。特に、酸化物強誘電体薄膜は、不揮発性メモリー、大容量DRAM、キャパシター素子などの先端電子材料として広範囲の応用が期待されており、酸化物エレクトロニクス材料は従来の半導体の限界を打破できる次世代材料として大きな注目をあびている。

このような超機能の実現には、異なる機能を持つ原子層を1層～数原子層オーダーで積み上げ、自然界にはない非平衡構造を含む酸化物人工超格子を創製することが必須となる。人工的な酸化物超格子の最大の特徴は、レーザー-MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法などにより人為的に原子・分子の配列・積層構造を制御することにより、新しい物質、新しい機能の発現を期待できることにある。つまり、結晶模型を下から上へ作成するの全く同じ手順で任意の積層構造を持つ物質を合成することができる。但し、無限ともいえる原子の配列、原子層の積層パターンから、超機能性を有し次世代エレクトロニクス材料となりうる人工超格子構造を実現、開発するには、厳密かつ正確な理論に基づく原子レベルでの構造設計が必須であり、人工超格子の理論設計に対する期待が高まっている。実際、近年では $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ など代表的なペロブスカイト型酸化物のバンド構造やスピン密度分布などの解明を目的とした理論計算が盛んに行われるようになってきた。しかし、その一方で酸化物高温超伝導体発見以来の10年間にわたる膨大な研究にも関わらず、未だエレクトロニクス応用の基本素子（ジョセフソントンネル接合）が開発されていない最大の理由は、原子レベルで平坦かつ均一な絶縁体-超伝導体界面が



構築できていないことにあることが明らかにされてきた。つまり、酸化物人工超格子の原子レベル設計に求められていることは、人工超格子の物性予測だけではなく、酸化物人工超格子の機能発現に係わる2次元エピタキシャル成長機構を理論化学的に解明し、いかに原子レベルで平坦かつ均一なヘテロ接合を構築できるか、どのような積層パターンが安定なヘテロ接合となりうるか、理想的な界面構造を実現する最適なバッファ層は何かを明らかにすることである。しかし、現在までこのような観点にたった理論計算は全く行われてこなかった。

そこで本研究では、酸化物人工超格子の合成過程をシミュレーションすることが可能な新しい分子動力学計算プログラムを開発し、酸化物人工超格子の成長メカニズム、界面構造、格子ミスマッチの緩和、界面反応、表面欠陥などの解明や、最適なバッファ層の選択、最適合成条件の探索を通して、酸化物人工超格子の原子レベル設計を行った。得られたいくつかの代表的な成果についてその概要を以下に示した。

## 2) 酸化物人工超格子合成過程シミュレータの開発

酸化物人工超格子の合成過程をシミュレーションすることが可能な新規分子動力学計算プログラムMOMODYを開発した。基板表面上方から連続的に酸化物分子を析出させることによって、酸化物人工超格子の合成過程をシミュレーションを可能にした。本プログラムにおいては、基板の種類、発生させる原子・分子の種類、基板温度、発生させた原子・分子の速度、発生させる原子・分子の個数、発生時間間隔などを自由に変更してシミュレーションが可能である。したがって、本プログラムにより結晶成長の種々の要因を最適化することができ、また、完全エピタキシャル成長を成し遂げるためのバッファ層の予測にも本プログラムは有効である。

## 3) $\text{SrTiO}_3$ (001) 面のホモエピタキシャル成長過程

$\text{SrTiO}_3$ は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO) などの酸化物超伝導物質の基板材料や強誘電体材料として、近年大きな注目を集めている。しかし、エレクトロニクス応用の基本素子（ジョセフソントンネル接合）の実現には、原子レベルで表

面が平坦であり、しかもその構造がよく規定された $\text{SrTiO}_3$ 基板の合成が重要課題となる。そこで、本プロジェクトにて開発した結晶成長シミュレータMOMODYを用いることにより、 $\text{TiO}_2$ 層で終端された $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上に連続的に $\text{SrO}$ 分子を析出させ、そのホモエピタキシャル成長過程について検討した。その結果、 $\text{SrO}$ 分子は表面上を激しく拡散した後、ペロブスカイト構造を維持しながらエピタキシャルに成長することが明らかとなった。さらに基板温度が膜成長に大きく影響を与え、700Kぐらいの高温の方が綺麗な2次元成長を実現できることが確認された。また、 $\text{TiO}_2$ 層で終端された $\text{SrTiO}_3(001)$ 面に加えて、 $\text{SrO}$ 層で終端した $\text{SrTiO}_3(001)$ 面を人工的に合成可能であることが示された。

#### 4) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{SrTiO}_3(001)$ ヘテロ接合におけるバッファ層の分子設計

エレクトロニクス応用の基本素子（ジョセフソントンネル接合）の実現には、 $\text{SrTiO}_3$ 基板の平坦化に加えて、 $\text{YBCO}-\text{SrTiO}_3$ 異種界面に欠陥やミスマッチを極力減少させることが最重要課題となる。そこで $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上に超伝導酸化物であるYBCOを整合性よく積層させるためのBuffer層探索を目的とし、 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上に積層させた $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 層の微細構造を検討した。 $\text{TiO}_2$ 層を最表面とする $\text{SrTiO}_3(001)$ 上に $\text{SrO}$ 層を1層のせた場合と2層のせた場合についての最表面の原子構造について検討したところ、1層目の $\text{SrO}$ 層は明確な岩塩構造を維持できるのに対し、2層目の $\text{SrO}$ 層は構造的には理想的な岩塩構造に比べて乱れたものとなっていることがわかった。 $\text{SrO}$ 層を $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板上に積層させる場合、1層目の $\text{SrO}$ 層は綺麗な結晶構造をとるが、2層目以上はくずれた表面構造を持つため、超伝導材料であるYBCOとの接合を考えた場合には、2層以上の $\text{SrO}$ 層をBuffer層として使用することは適切ではないことが明らかになった。

$\text{TiO}_2$ 層を最表面とする $\text{SrTiO}_3(001)$ 上に $\text{BaO}$ 層を1層積層させた場合と、 $\text{SrO}$ 層を一層挟んだ後に $\text{BaO}$ 層を積層させた場合の2つのモデルについて、格子ミスマッチのために界面で感じるStressを調べたところ、直接 $\text{BaO}$ 層をのせた場合には、格子ミスマッチのために約1 GPaもの大きなStressが $\text{BaO}$ 層と

基板の間で働くのに対し、SrO層を一層積層させた後にBaO層を積むと、界面に全くStressが働かず非常によく格子がマッチングした状態でBaOを積層できることが明らかになった。さらにSrO/SrTiO<sub>3</sub>(001)の最表面のSrO層とBaO/SrO/SrTiO<sub>3</sub>(001)のBaO層が原子間距離も等しい全く同じ岩塩構造をとることが理解され、YBCOなどの超伝導酸化物に対して格子マッチングの良好な基板を作成する手段として、TiO<sub>2</sub>層を最表面とするSrTiO<sub>3</sub>(001)基板上にSrO層を1層積んだ後に、BaO層を積む方法が適切であることが示唆された。

## 5) ZnOナノ結晶からの室温励起子レーザー発振

半導体レーザーの短波長化を目指して、III族窒化物を中心としたワイドギャップ半導体の研究が世界的規模で行われている。しかし素子応用を考えた場合、レーザー発振に必要な利得が得られるためのキャリア濃度が非常に大きいこと、低抵抗のp型結晶が得られにくいなど問題点も残されている。このような状況の中で、半導体の励起子を介した発光を利用する非常に高効率なレーザーの開発に注目が集まっている。室温で励起子レーザー発振を実現するには、室温の熱エネルギーによって励起子が解離せず、安定に存在することが必要である。そこで、ワイドギャップであり、励起子の結合エネルギーが大きい半導体として、ZnOに注目しその発光材料としての可能性を検討した。レーザー分子線エピタキシー法(MBE)を用いて、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上にZnO薄膜を形成したところ、室温において非常に低いしきい値の励起子再結合によるレーザー発振が起こることを見いだした。さまざまなサイズの結晶を作製して発光特性を調べた結果、ナノ結晶サイズが50nm程度の薄膜において励起子誘導放出が顕著に観測された。室温において自由励起子の再結合による発光でレーザー発振を観測した例は世界で初めてである。結晶サイズが100nmより大きい薄膜では、この励起子の誘導放出は見られなかった。ナノ結晶粒界が励起子の閉じ込めに寄与し、励起子の振動子強度の増大によって、反転分布状態における光学利得の増大が起きていると考えられる。

## 6) ZnO (0001) 面のホモエピタキシャル成長過程

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板上に作成したZnO量子ドットがYAGレーザー下で紫外レーザー発振することが見い出され、高密度記録材料などへの応用が期待されている。しかし、ZnO量子ドットの結晶成長機構やZnO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ヘテロ界面構造など不明な点も多くその解明が望まれている。そこで、本プロジェクトで開発した結晶成長シミュレータMOMODYを用いて、ZnO(0001)面の結晶成長過程について検討を行った。ZnOはZn層とO層の積層構造からなるため、ZnO(0001)表面構造としてはZn面とO面の2種類が考えられるが、O面を表面とするZnO(0001)上での結晶成長過程について検討を行った。平坦な表面構造を持つZnO(0001)上では表面に吸着したZnO分子が蒸発しやすく、結晶成長が非常に起こりにくいことが明らかとなった。一方、実際のZnO(0001)表面のステップや欠陥を想定し、表面ステップを持つZnO(0001)面上での結晶成長過程についても検討したところ、平坦なZnO表面の場合とは異なり、ステップ基板では結晶成長が急激に進行することが明らかにされた。これは、平坦な表面でも奇麗な2次元エピタキシャル成長が確認されたSrTiO<sub>3</sub>(001)面やMgO(001)面結晶成長機構とは大きく異なっている。

## 7) サファイア上に作成した ZnO量子ドットの 2 段ステップ発現機構

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板上に作成したZnO量子ドットは2段ステップを有することが知られている。そこで、結晶成長シミュレータMOMODYを活用し、ZnO量子ドットの2段ステップ発現機構について検討を行った。その結果、ZnO(0001)、O終端面に関し、ZnO(0001)面には2種類の1段ステップ、3配位のZnと2配位のZnの存在が確認された。そしてこの2つのステップ構造を持つZnO(0001)面上での結晶成長シミュレーションを行ったところ、2配位のZnと比較し、3配位のZn上では結晶成長速度がかなり遅いことが明らかとなった。ZnO(0001)面のステップ構造を考えた場合、1段目ステップのZn原子が3配位構造ならば、2段目ステップのZn原子は2配位構造、3段目ステップのZn原子は3配位構造というように2段ごとの周期構造をとる。つまり、2配位Zn原子を有する2段目ステップの結晶成長速度が遅く、3配位Zn原子を有する1段目ステップの結晶成長速度が速いことがZnO(0001)面の2段ス



テップ発現機構であることが明らかとなった。

## 8) 格子整合基板を用いた ZnO単結晶薄膜の作製

サファイア基板上に作製されたZnO薄膜が紫外レーザー発振することが見いだされたが、サファイアとZnOの間には18%の格子不整合があり、これによりサファイア基板上的ZnO薄膜には高密度に粒界が導入される。半導体ヘテロ接合において表面の平坦化と粒界による欠陥の減少は必要不可欠であるため、サファイアに代わる新たな格子整合基板が必要であると考えた。そこで、ZnOと0.09%で格子整合する六方晶酸化物の格子整合基板ScAlMgO<sub>4</sub>を用いてZnO薄膜の作製を行った。原子間力顕微鏡を用いて薄膜表面の平坦性を調べたところ、サファイア基板上的薄膜に比べて、ScAlMgO<sub>4</sub>基板上的薄膜は極めて平坦であった。さらにScAlMgO<sub>4</sub>基板上的ZnO薄膜の結晶性はバルク単結晶ZnOと同程度であり、薄膜の成長温度を変えても高い結晶性は保たれた。ScAlMgO<sub>4</sub>基板を用いることによってほとんど完全な結晶性ともいえるZnO薄膜を作製することが可能となった。

## 9) ハイヤーオーダーエピタキシー機構の理論化学的解明

薄膜形成にみられるエピタキシー成長は、通常基板との格子定数比が5%以下の系でのみ実現されるが、ある特異な系では基板と薄膜の格子定数比が5%以上の場合においても両格子定数の最小公倍数の周期構造をもつハイヤーオーダーエピタキシーが確認されている。特に、最近注目されている自己組織化量子ドットの作製には、このハイヤーオーダーエピタキシーが活用されている。しかし、このハイヤーオーダーエピタキシー機構は全く解明されておらず、量子ドットやヘテロ構造形成のうえでその理解が特に重要である。そこで結晶成長シミュレータMOMODYを活用し、ハイヤーオーダーエピタキシー機構の解明を試みた。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板上にMgO(格子定数比8%)を連続的に析出させてその結晶成長過程を検討したところ、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板上に成長したMgO薄膜は(111)配向を有すること、ナノドット構造を有し、Stranski-Krastanovモードで成長が進行することが明らかとなった。さらにこの系が両格子定数の最小公倍数の周期構造をもつハイヤーオーダーエピタキ

シー系であり、基板最表面のAlの配位数のフレキシビリティがその要因であることを解明した。

## 10) 化学反応を取り扱うことが可能な結晶成長シミュレータの開発

第2章で開発した結晶成長シミュレータでは、酸化物分子の堆積過程による結晶成長過程をシミュレーションすることは可能であるが、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法などの表面化学反応を含んだ結晶成長過程をシミュレーションすることはできない。そこで本研究では結合の解離・生成を許す3体ポテンシャルを新たに構築し、この3体ポテンシャルを用いることによって表面化学反応を含んだ結晶成長過程をシミュレーションすることが可能なシミュレータを開発した。具体的には、通常の3体ポテンシャルは結合角度のみの関数であり、原子同士の結合情報がシミュレーションを始める以前に必要である。しかし、この方法では結合の解離が起こって遠く離れた原子同士にも最初の結合情報に従い3体ポテンシャルが適用される。また、結合の生成が起こったとしても最初の結合情報に含まれていないために、この原子間には3体ポテンシャルは適用されない。本研究で構築した3体ポテンシャルは結合角度のみならず、結合距離の関数となっているため、結合の生成や解離を的確に表わすことが可能である。

本手法をZSM-5(010)面のSi(OH)4分子によるCVD結晶成長過程について応用したところ、表面シラノール基SiOHとSi(OH)4分子の間で脱水反応が起こり、気相中に水分子が蒸発していく様子が再現された。また、その結果として新規なSi-O-Si結合が表面上に生成している様子も確認され、本結晶成長シミュレータによって、表面反応を含んだ結晶成長過程をシミュレーションでできることが明らかとなった。

## 11) 粗視化分子動力学法の開発とその結晶成長シミュレーションへの応用

通常の分子動力学法では計算時間の関係上扱える原子数に限界があり、より巨大な系を計算することが可能な新しい計算理論が求められている。そこで、酸化物薄膜などの結晶成長シミュレーションに関して、より大きな系の

計算を可能とする粗視化分子動力学法を考案し、そのプログラム開発 (Dual-MOMODY) を行った。結晶成長シミュレーションでは、基板下部のダイナミックスはそれほど析出粒子の結晶成長過程には大きな影響は与えず、基板温度を一定に保つための熱浴としての役割が大きいと考えられる。そこで、析出粒子と基板最表面は通常の分子動力学法を用いて計算を行うが、その他の基板下部を粗視化することによって高速計算を可能とする粗視化分子動力学法を考案し、MgO(001)面上におけるAu微粒子の結晶成長過程について検討を行った。その結果、粗視化分子動力学法を用いることにより約10倍の高速化が実現され、本手法により基板下部の熱浴としての役割を維持しながら、計算量を大幅に軽減することに成功した。さらにMgO(001)面上にAu原子80個を温度300Kの条件下で連続的に析出させたところ、MgO(001)面上にAu微粒子4個が分散して形成されるダイナミックスが明らかとなった。通常の分子動力学法を用いる限りでは、計算時間の関係上MgO(001)面上におけるAu微粒子1個の形成過程をシミュレーションするのが限度であり、粗視化分子動力学法の活用により始めて高分散Au微粒子の形成過程ダイナミックスを解明することが可能になった。

## 1.2) YSZ歪人工超格子による酸素拡散の高速化

YSZに代表されるホタル石型酸化物は、高温では酸素イオンがその格子中を拡散することができるため、酸素センサーや燃料電池への応用が図られている。これら酸素イオン導電体においては、酸素イオンのより高速な動きを実現することが重要であるため、実験的に数多くのアプローチが試みられており、さらに、最近ではこのような新規酸素イオン導電体の設計・開発に対しても、分子動力学法などの分子シミュレーションを活用した分子設計手法が切望されるようになってきた。そこで、分子動力学法を活用し、酸素イオン導電体として広く活用されているYSZ中の酸素イオン拡散挙動を検討し、高イオン導電体の原子レベル設計を行った。酸素イオン導電体をそれよりも格子定数の大きな固体材料で挟みこんだ人工超格子を作成し、酸素イオン導電体の構造を歪ませることによって、酸素イオンの拡散を高速化できるのではないかと考え、YSZをそれよりも格子定数の大きな固体材料で挟みこんだ

YSZ歪人工超格子を作成した。この歪人工超格子によりYSZのa軸方向、b軸方向の格子定数が伸ばされると、酸素イオンの拡散パスに関するZr-ZrまたはZr-Yの原子間距離が広げられ、酸素拡散のための活性化エネルギーが低減し、酸素イオンの拡散が高速化されると考えた。YSZよりも格子定数が大きく、YSZとエピタキシャルな関係で結晶成長が可能な材料の候補として、同じホタル石型構造を持ち、格子定数が約5%大きいCeO<sub>2</sub>を考えた。そこで、YSZ (10.2 mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) をCeO<sub>2</sub>に挟みこんだ歪人工超格子を作成し、酸素拡散の挙動を分子動力学法により解析したところYSZ単体に比べ、YSZ/CeO<sub>2</sub>歪人工超格子中の酸素イオンの拡散係数は約2倍の値をとることが明らかとなった。さらに、歪人工超格子中においては酸素イオンの拡散パスに関するZr-ZrまたはZr-Yの原子間距離が広げられるため、酸素拡散のための活性化エネルギーが低減し、酸素イオンの拡散が高速化されたことが明らかとなった。

### 1 3) 高速化量子分子動力学計算プログラムの開発

近年、経験的なポテンシャル関数を使用せずに、量子化学的に系の電子状態を解き、そこから得られる原子間力に従って、系のダイナミックスを求める量子分子動力学法が注目されている。実際、表面反応やCVD法などの結晶成長過程を精密に取り扱うには、種々の温度条件下で電子状態をも考慮した分子動力学計算を行う必要がある。そのような方法として、CarとParrinelloの理論に基づく第一原理分子動力学法が最も有名であるが、現実的には数百～数千原子以上の系を計算しなければならない表面の関与する複雑系には、計算時間の関係上まだまだ対応できないのが現状ある。そこで、より計算負荷の軽い量子分子動力学法の開発が求められている。そこで本研究では、系の電子状態の計算にTight-Binding法を用いた高速化量子化学計算プログラムColorsを開発した。Tight-Binding法では系のラグランジアンを次式のように表現できる。

$$L = \frac{1}{2} \mu \sum_i \left| \dot{\vec{C}}_i \right|^2 + \frac{1}{2} \sum_i m_i \left| \dot{\vec{R}}_i \right|^2 - \sum_i C_i \cdot H C_i + \sum_i \sum_j \lambda_{ij} (C_i \cdot S C_j - I_{ij}) + U(\{R_i\})$$



ここで第1項は電子系の運動エネルギー、第2項は原子系の運動エネルギー、第3項は系のポテンシャルエネルギー、第4項は拘束条件から導入されるエネルギー、第5項は斥力ポテンシャルである。このラグランジアンを2階微分により電子系の運動方程式と原子系の運動方程式を得ることができ、これら方程式をCar-Parrinello理論に基づいて解くことにより、電子状態を解きながら系のダイナミックスを調べることができる。第一原理分子動力学プログラムCASTEPと高速化量子分子動力学計算プログラムColorsを用いた時のSiダイマーの20fs計算に必要なCPU時間を比較したところ、高速化量子分子動力学法では500倍以上の高速化を実現できていることがわかった。また、高速化量子分子動力学法ではハミルトニアンにおける必要なパラメータは第一原理計算に基づいて決定されているため、第一原理量子分子動力学計算に匹敵する精度を有している。

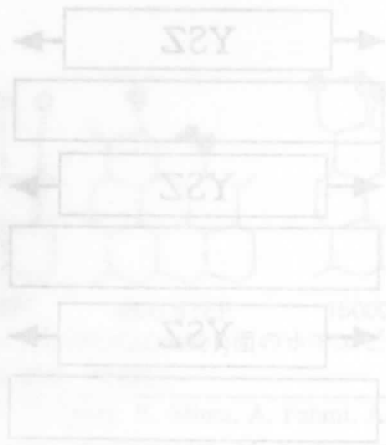
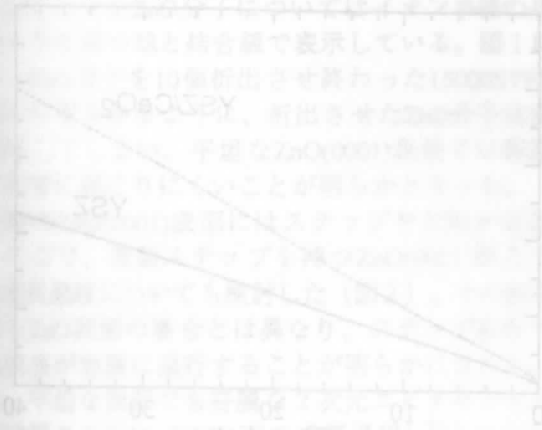
#### 1.4) 高速化量子分子動力学法を用いたシリコン酸化機構の解明

半導体デバイスの高集積化に伴い、ゲート酸化膜の膜厚がnmオーダーにまで縮小され、SiO<sub>2</sub>/Si界面での平坦性や遷移領域での結合状態がデバイス特性に与える影響が無視できなくなっている。そのため、極薄酸化膜を原子レベルで制御することにより、リーク電流を減少させ、デバイスの信頼性を向上させることが期待されている。一方、従来の高温熱酸化プロセスに伴って生成する結晶欠陥やひずみがデバイス特性に影響を及ぼすことが懸念され、プロセスの低温化が望まれている。そのため的手段として、活性な酸化種を用いた低温でのプラズマ酸化の研究が熱心に行われている。そこで、高速化量子分子動力学法を用いてプラズマ酸化反応を想定した、シリコン表面の酸化過程について検討を行った。酸素原子10個を連続的に水素終端Si(100)2×1表面に入射させたところ、入射エネルギーが4eVから16eVと大きくなるにつれ、最表面より深い層が集中的に酸化されることが理解された。また、入射エネルギーが低い場合には、酸化の進行に伴うシリコン原子の移動量が小さいので、結晶構造はあまり変化しなが、入射エネルギーが大きい場合には全体的にシリコン原子の移動量が大きく、結晶構造の歪みや欠陥の生成などが起こっていることが示唆された。古典分子動力学法を用いては、電子移動

が顕著なシリコン酸化過程を検討することは不可能であり、電子状態を解きながらダイナミックスを解明することが可能な本プログラムの有効性が示された。またシリコン半導体のみならず、今後酸化物人工超格子の結晶成長過程シミュレーションへの応用が期待される。

### 1 5) Hybrid量子分子動力学計算プログラムの開発とその応用

上記プログラムのさらなる高速化を目指し、Hybrid量子分子動力学計算プログラムを開発した。具体的には、反応中心を量子分子動力学法で、それ以外の部分を古典分子動力学法で計算するHybrid化により、吸着や表面反応のダイナミックスをより高速に計算することが可能となった。本プログラムを貴金属表面上での各種分子の吸着過程に適用したところ、例えばPd(111)面上での $H_2$ 分子の吸着過程ではH-H距離が増大し、吸着により $H_2$ 分子が活性化されている様子が観察された。このように吸着が起こる金属表面部分と $H_2$ 分子のみを量子化学的に扱い、吸着にあまり関与しない金属部分を古典力学的に扱うHybrid化により、従来の量子分子動力学計算では不可能であった多数の貴金属原子を含んだ触媒系の計算が可能となった。古典分子動力学法では、吸着による分子内結合距離の変化や分子の活性化をシミュレーションすることは不可能であり、量子分子動力学法の活用とその高速化手法の実現によって、上記のような吸着過程ダイナミックスの再現が可能となった。本プログラムは最近完成したばかりであるため、まだ単純系への応用しかなされていないが、今後酸化物人工超格子の形成過程への応用が期待される。



本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録しておりません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。